



方法
介绍

连续测定方解石和白云石中碳、氧同位素比值的方法及其意义

吴静淑 李金城 朱井泉

(中国地质科学院矿床地质研究所) (中国地质大学, 北京)

主题词: 稳定同位素方法; 方解石和白云石连续分别测定

提 要: 本文提出了利用方解石和白云石二者的不同活性, 在不同的温度条件下, 在同一份碳酸盐岩样品中, 连续测定碳、氧同位素比值的新方法。测定结果精度高, 能用于判定白云石的成因, 具有实用价值。

Epstein (1958) 和 Degens (1964) 等人^[1], 曾提出一种用混合样中方解石-白云石矿物对的氧同位素比值差来判定白云石成因的方法。他们认为, 在地表条件下, 原生沉淀的白云石应比共生的方解石 $\delta^{18}\text{O}\%$ 值高 6—10%; 而交代成因的白云石则与伴生的方解石 $\delta^{18}\text{O}\%$ 值相等或接近。因此, 在地质研究中, 常常需要分别测定同一样品中方解石和白云石的碳、氧同位素比值。按目前的方法, 必须首先分离出方解石和白云石的纯净单矿物, 然后再分别予以测定。但分离矿物不仅相当费时, 而且, 对某些极细粒的碳酸盐岩来说几乎是不可能的。因此, Epstein 和 Degens 等所提出的判定方法在碳酸盐岩的研究中, 还未能广泛利用。

为了解决这个问题, 我们在 McCrea (1950) 的磷酸法^[2]制样的基础上, 提出一种利用

两种矿物的不同活性, 控制适当的温度和时间, 在一份样品中先后分步收集制样时磷酸与方解石和白云石反应的产物——CO₂ 气体, 然后分别进行碳、氧同位素比值的测定, 得到了快速、精确满意的结果。

一、制样与测定方法

碳酸盐矿物, 在真空情况下与浓度 100% 的磷酸反应^[3], 速度很慢, 达到完全反应, 需要一定的温度和时间。反应完全与否, 对测定同位素比值起决定性作用。不同种类的碳酸盐矿物或岩石, 其活性不同, 反应所需要的时间和温度也不同。贝克等人提供的资料列于表1。

笔者选用三个纯净的、同位素比值不同的白云石 (86白1、S 50和L白云石), 与光谱纯磷酸钙试剂 (C. C. R) 做以下方法试验:

测定方解石和白云石样品使用的是 MAT-251EM质谱计。碳、氧同位素比值已换算为国际上通用的 PDB标准 δ(‰) 值。δ的定义为:

$$\delta^{13}\text{C}(\delta^{18}\text{O})(\text{样})\text{‰} = [R(\text{样})/R(\text{标}) - 1] \times 1000$$

$$\text{式中 } R(\text{样}) = {}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}(\text{样}) \text{ 或 } {}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}(\text{样}),$$

$$R(\text{标}) = {}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}(\text{标}) \text{ 或 } {}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}(\text{标})$$

1. 按常规方法测定三个白云石样品中的碳、氧同位素比值。结果见表2。

表2 测定白云石中碳、氧同位素比值(‰)

Table 2 Carbon and oxygen isotopic ratios in dolomite

分析号	原编号	反应温度(°C)	反应时间(小时)	δ ¹³ C-PDB	δ ¹⁸ O-PDB
泥 567	86白1	50±0.1	24 以上	1.114	-16.668
泥 568				1.107	-16.684
泥 569				1.091	-16.769
泥 570	S 50	50±0.1	24 以上	4.704	-5.346
泥 571				4.720	-5.373
泥 436				4.649	-5.313
泥 575	L 白云石	50±0.1	24 以上	1.667	-13.740
泥 576				1.643	-13.769
泥 577				1.653	-13.766

注: 经矿床地质研究所十室陈燕知同志红外光谱分析, 以上三个白云石是比较纯净的。但根据图峰估计, 含有5%以下的方解石。做样前都未进行方解石的分离工作。

2. 用纯净的已知值的工作标准 C. C. R. (光谱纯 CaCO₃) + 白云石, 按常规方法, 测定其中方解石的碳、氧同位素比值。

(1) 固定已知标准 C. C. R. 用量, 改变86白1的加入量, 测试结果见表3, 根据表3测试值知白云石86白1中含有易分解的方解石, 影响 C. C. R. 真值的改变。

表1 各类碳酸盐矿物与磷酸反应的温度与时间
Table 1 Temperature and ime for reaction between various sorts of carbonate minerals and phosphoric acid

矿物名称	反应温度(°C)	反应时间(小时)
方解石	25±0.1	4
石灰岩	25±0.1	24
白云石	25±0.1	72
	50±0.1	24
	75±0.1	16
菱铁矿	25±0.1	1080
	50±0.1	72-96
	75±0.1	24

表3 混合样C.C.R.+86白1中方解石的碳、氧同位素比值(‰)

Table 3 Carbon and oxygen isotopic ratios of calcite in mixed sample (‰)

分析号	矿物	重量 (mg)	反应温度 (°C)	反应时间 (小时)	$\delta^{13}\text{C-PDB}$	$\delta^{18}\text{O-PDB}$
泥 701	C. C. R.+86白1	20+0	25±0.1	20以上	-2.691	-17.954
泥 702					-2.705	-17.993
泥 89	C. C. R.+86白1	20+6	25±0.1	20以上	-2.500	-17.87
泥 168					-2.456	-17.502
泥 705					-2.307	-17.687
泥 706					-2.354	-17.772
泥 752					-2.463	-17.653
泥 90	C. C. R.+86白1	20+10	25±0.1	20以上	-2.310	-17.730
泥 169					-2.285	-17.150
泥 707					-2.149	-17.669
泥 708					-2.113	-17.484
泥 753					-2.324	-17.761
泥 709	C. C. R.+86白1	20+14	25±0.1	20以上	-2.007	-17.531
泥 710					-2.218	-17.677
泥 722					-2.122	-17.627
泥 754					-2.213	-17.733
泥 711	C. C. R.+86白1	20+20	25±0.1	20以上	-1.744	-17.403
泥 712					-1.792	-17.394
泥 755					-1.926	-17.499

注: C. C. R. 标准的碳、氧同位素比值为: $\delta^{13}\text{C-PDB}\text{‰} = -2.75$ $\delta^{18}\text{O-PDB}\text{‰} = -17.98$.

(2) 固定白云石用量, 改变 C. C. R. 的加入量, 测试结果见表4:

表4 混合样86白1+C.C.R.中方解石的测试值(‰)

Table 4 Determinations of calcite in mixed sample 86Bai 1+C. C. R.

分析号	矿物	重量 (mg)	反应温度 (°C)	反应时间 (小时)	$\delta^{13}\text{C-PDB}$	$\delta^{18}\text{O-PDB}$
泥 396	86白1+C.C.R.	0+20	25±0.1	20以上	-2.804	-18.063
泥 397					-2.745	-18.009
泥 398		30+20			-2.373	-17.824
泥 399					-2.337	-17.993
泥 400		30+10			-2.061	-17.618
泥 401					-1.866	-17.510
泥 402		30+5			-1.334	-17.156
泥 403					-1.135	-16.997
泥 404		30+2			-0.341	-16.544
泥 405					-0.459	-16.905
泥 406		30+0			-0.940	-15.905
泥 407					-1.014	-15.926
泥 408					真空油脂堵塞样品管	

(3) 将模拟混合样(86白1+C.C.R.)中的方解石分离之后,测定白云石86白1中碳、氧同位素比值。

步骤:将(2)中方解石反应之后的反应瓶(真空度仍保持在 2×10^{-5} 毛以上),移入至恒温振荡水浴中,在 $50 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 恒温器内平衡反应24小时以上,再收集86白1反应分解出来的 CO_2 气体,进行质谱测定,结果见表5。

表5 方解石反应之后86白1中的碳、氧同位素比值(‰)
Table 5 Carbon and oxygen isotopic ratios of 86Bai 1 sample after the reaction of calcite (‰)

分析号	矿物	重量(mg)	反应温度($^\circ\text{C}$)	反应时间(小时)	$\delta^{13}\text{C-PDB}$	$\delta^{18}\text{O-PDB}$		
泥 398	86白1+C.C.R	30+20	50 ± 0.1	24以上	0.939	-16.618		
泥 399					0.945	-16.701		
泥 400		30+10			0.975	-16.735		
泥 401					0.991	-16.658		
泥 402		30+5			1.021	-16.648		
泥 403					1.017	-16.656		
泥 404		30+2			反应瓶漏气			
泥 405		30+0			0.956	-16.636		
泥 406					1.009	-16.663		
泥 407		1.038			-16.698			
泥 408		0.977			-16.756			
平均值					0.981 ± 0.036	-16.673 ± 0.042		

从表4、表5中得知:在模拟混合样品中,混入的方解石含量高于5%时,测定的结果就不是白云石中碳、氧同位素比值的真值。

实际上,比较纯的天然白云石样品中,总含有少量的方解石,绝对纯净的白云石是少有的,为此,只有先将方解石分离出去之后,再进行测定,才能获得准确的白云石中碳、氧同位素比值的真值。否则,所测得的结果都是方解石和白云石的混合值。

(4) 以S50白云石做条件验证试验:

表6 连续测定模拟混合样中碳、氧同位素比值(‰)
Table 6 Successively determined carbon and oxygen isotopic ratios of the simulation mixed sample (‰)

分析号	矿物	重量(mg)	方解石 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 反应20小时以上		白云石 $50 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 反应24小时以上	
			$\delta^{13}\text{C-PDB}$	$\delta^{18}\text{O-PDB}$	$\delta^{13}\text{C-PDB}$	$\delta^{18}\text{O-PDB}$
泥 731	S50+C.C.R	30+10	0.612	-12.180	4.831	-4.775
泥 732		30+5	1.804	-10.073	4.817	-4.794
泥 733		30+2	3.137	-7.659	4.847	-4.810

固定 S 50 白云石的用量, 改变 C.C.R. 的加入量, 进行连续测定, 结果见表 6。

从表 6 的数据可知: 在模拟混合样中, 不论加入多少量的方解石, 根据矿物不同的活性, 采用连续测定的方法, 首先使方解石反应分离之后, 测定混合样中所剩余的白云石时, 都能获得满意、稳定、准确、可靠的碳、氧同位素比值。因此证明该方法是可行的。

二、用连续法测定天然碳酸盐岩混合样中 碳、氧同位素比值的实例^[4]

经过以上多次模拟连续测定方解石和白云石中碳、氧同位素比值的条件试验后, 笔者对以下三组很难进行镜下分离的天然泥灰质白云岩混合样品, 采用连续法进行测定。

1. 四川华莹山三叠系海相碳酸盐岩, 含盐系样品、采自嘉陵江组, 第二, 第三和第四段的地表剖面。由中国地质大学朱井泉同志采样。

2. 河南安棚碱矿, 第三系, 陆相, 含碱系白云岩和泥质白云岩样品。采自安 1 井新统核桃园组二段。由矿床地质研究所刘群, 李玉堂和刘成林等同志采样。

3. 四川巴塘纳交系铅锌矿床和杠日隆矿床碳酸盐岩样品, 其中 AC00603—AC00605 样品采自中咱上寒武统额顶组剖面, AC00606, AC00607 样品采自杠日隆 1 号剖面上二叠统灰岩层的碳酸盐矿物。矿床地质研究所叶庆同同志采样。三组样品测试结果见表 7。

表 7 天然碳酸盐岩混合样品连续法测定值 (‰)

Table 7 Determinations of natural carbonate mixed sample by using successive method (‰)

样品来源	样品编号	岩石	方解石 25±0.1°C 反应20小时以上		白云石 50±0.1°C 反应24小时以上	
			δ ¹³ C-PDB	δ ¹⁸ O-PDB	δ ¹³ C-PDB	δ ¹⁸ O-PDB
四川 华莹山	AC00625	泥灰质白云岩	1.950	-4.814	0.253	-3.873
	AC00626		-1.418	-2.578	2.446	-2.394
	AC00627		-0.089	-5.287	0.838	-4.137
	AC00628		2.606	-5.758	3.919	-2.996
	AC00629		2.733	-4.015	3.611	-2.672
河南 安棚	AC00502	泥质白云岩	7.789	-0.698	8.374	1.099
	AC00503		-1.461	-2.004	-0.872	-0.137
	AC00504		3.225	-5.167	3.641	-0.731
	AC00505		-0.119	-3.821	-0.032	-2.892
	AC00506		-0.034	0.263	-0.834	2.430
四川 巴塘	AC00603	白云质灰岩	2.326	-9.665	1.908	-8.212
	AC00604		1.366	-10.217	0.795	-8.772
	AC00605		0.851	-11.558	0.317	-9.929
	AC00606		-1.120	-19.898	-1.064	-20.195
	AC00607		1.320	-17.383	2.061	-16.731

从上述三组天然混合样品的测试结果中, 可以看出: 无论是海相还是陆相, 无论岩石类型有何差异, 各样品中白云石的 δ¹⁸O‰ 值与方解石的 δ¹⁸O‰ 值之差 (0.184—4.436‰) 都远小于 6‰ 这一界限, 所以, 可以判定这些岩石均属沉积之后的交代成因。

三、结 论

1. 对于极细粒的含有白云石和方解石的混合样品, 可利用这两种矿物活性的差异, 在同一份样品中, 通过连续法制样, 可分别测定出这两种矿物中碳、氧同位素比值。

2. 此方法省去了繁琐的镜下单矿物挑选分离工作, 因而简便易行, 成本低, 节省大量时间和精力。

3. 由于方法的改进, 可以使地质研究中的一些判定方法, 得以广泛利用。以上工作得到我所吴必豪、刘群, 刘成林、叶庆同等同志提供试验样品和我室王成玉以及质谱组同志们的支持和帮助, 在此一并致谢。

参 考 文 献

- (1) Degens, E. T. and Epstein, S., 1964. Oxygen and Carbon isotope ratios in coexisting calcites and dolomites from recent and ancient sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 28, 23.
- (2) McCrea, J.M., 1950. The isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *J. Chem. Phys.* 18, 849.
- (3) 吴静淑、罗续荣, 1987, 制备碳、氧同位素样品的磷酸一加热300°C脱水法. *岩矿测试*, 第6卷, 第1期, 第73页。
- (4) 吴静淑、王成玉, 1986, 泥灰岩中方解石碳、氧同位素分析方法. *矿床地质研究所刊*, 第2号, 第240页。

The Successive Determination of Carbon and Oxygen Isotopes in Calcite and Dolomite: Its Method and Significance

Wu Jingshu Li Jincheng

Zhu Jingquan

(Institute of Mineral Deposits, Chinese Academy of Geological Sciences)

(China University of Geosciences, Beijing)

Key words: stable isotope method; successive and separate determination of calcite and dolomite

Abstract

The phosphoric acid method established by J. M. McCrea in 1950 is generally used to determine the carbon and oxygen isotopic ratios in carbonate minerals. Nevertheless, that method requires the experimenter to select highly pure individual minerals.

The method suggested by the authors is based on J.M. McCrea's technique. Using the different activities of calcite and dolomite at different temperatures

www.yskw.ac.cn

and under different reaction conditions, one can collect CO₂ gas step by step from the same sample containing both of the two minerals and then determine carbon and oxygen isotopic ratios separately. Through the experiment on method conditions and the determining of natural carbonate samples, it is thought that the determination is highly precise and can be used to judge the origin of dolomite. The method is of practical significance. Furthermore, the method has the advantage of determining carbon and oxygen isotopic ratios of the two minerals simultaneously and separately, and rendering it unnecessary to choose and separate individual minerals. The method is easy to use with low production cost and can spare a lot of time and energy.